

PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT

Patent Number: JP6219848
Publication date: 1994-08-09
Inventor(s): MINAMINO HIROKO
Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6219848
Application Number: JP19930008208 19930121
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/58; C04B35/00; C08F16/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve surface smoothness and heat conductivity by sintering a preform made of a mixture of powdery AlN with specified polyvinyl butyral in a nonoxidizing atmosphere.
CONSTITUTION: A mixture of 100 pts.wt. powdery AlN having 0.2-50 μ m average particle diameter with 0.01-12 pts.wt. polyvinyl butyral having 100-3,000 average degree of polymn., 80-95mol% degree of acetal formation and \geq 95mol% degree of saponification is compacted optionally after further mixing with 0.1-20 pts.wt. sintering aid to obtain a preform. This preform is dewaxed by preheating at 500-1,000 deg.C for 30min to 3hr in a nonoxidizing atmosphere and then it is sintered by heating at 1,500-2,000 deg.C for 30min to 3hr.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

6-219848

[Title of the Invention]

Production Method of Aluminum Nitride Sintered Body

[Abstract]

[Object]: To provide a method for producing an aluminum nitride sintered body excellent in surface smoothness and thermal conductivity without generating ammonia by adjusting the acetalization degree to be 80 to 95% by mole, lessening hydroxyl groups in a molecule, and lowering the water content in butyral resin used as a binder resin.

[Constitution]: A preliminarily formed body of a mixture containing 100 parts by weight of an aluminum nitride powder and 0.01 to 12 parts by weight of a butyral resin with an acetalization degree of 80 to 95% by mole is formed and, then, the preliminarily formed body is sintered at 1500 to 2000°C under non-oxygen atmosphere.

[Claim]

1. A production method of an aluminum nitride sintered body, comprising: forming a preliminarily formed body of a mixture containing 100 parts by weight of an aluminum nitride powder and 0.01 to 12 parts by weight of a polyvinyl butyral resin with an acetalization degree of 80 to 95% by mole; and, then, firing the preliminarily formed body at 1500 to 2000°C under non-oxygen atmosphere.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a production method of an aluminum nitride sintered body excellent in thermal conductivity.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, an alumina substrate has been used for an electronic substrate material; however, because of a problem of heat generation or the like, a substrate material with a high thermal conductivity has been expected to be available. As a substrate to satisfy such expectation, recently, a ceramic sintered body of mainly aluminum nitride has drawn attention. As compared with a conventional alumina sintered body, the sintered body has a thermal conductivity about 5 to 10 times as high, so that it has been used for a variety of electronic and electric materials.

[0003]

The production method of the above-mentioned aluminum nitride sintered body includes a method of adding an organic type binder and a sintering aid such as a polyvinyl butyral resin to aluminum nitride which is a powder raw material; forming the obtained mixture into a prescribed shape; subjecting the formed body to degreasing treatment; and sintering the resulting sintered body in approximately normal pressure or under non-oxygen atmosphere of nitrogen or argon.

[0004]

A variety of materials are used as the above-mentioned organic type

binder and, for example, acrylic resins (JP Kokai Sho 62-17638), vinyl acetate copolymers (JP Kokai Sho 60-54967), polyvinyl butyral resins (JP Kokai Sho 63-112470, JP Kokai Hei 2-289460), polyamides, polyesters, methyl cellulose and the like can be exemplified and, in terms of dispersibility in an aluminum nitride powder and softness at the time of forming, butyral resin such as polyvinyl butyral is generally used.

[0005]

However, in general, a polyvinyl butyral resin to be used as a binder has an acetalization degree of 63 to 75% by mole and a high remaining water content and therefore has a high humidity absorption and contains water in 3 to 4% by weight.

[0006]

Due to use of the above-mentioned polyvinyl butyral resin, since water is contained in a formed body of aluminum nitride before sintering, reaction of aluminum nitride with water is caused to generate ammonia, thereby resulting in problems such as decrease of thermal conductivity of the sintered body, occurrence of corrosion, generation of malodor and the like.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

[0008]

In view of the above-mentioned prior art, an object of the present invention is to provide a method for producing an aluminum nitride sintered body excellent in surface smoothness and thermal conductivity without generating ammonia during sintering by adjusting the acetalization degree

to be 80 to 95% by mole; lessening hydroxyl groups in a molecule; and lowering the water content in polyvinyl butyral resin used as a binder resin.

[0009]

[Means for Solving the Problems]

A production method of an aluminum nitride sintered body according to the present invention comprises: forming a preliminarily formed body made of an aluminum nitride powder and a polyvinyl butyral resin; and, then, firing the formed body under non-oxygen atmosphere.

[0010]

The above-mentioned aluminum nitride powder is industrially produced by, for example, an alumina reducing method of heating a mixed powder of alumina and carbon under nitrogen atmosphere or a direct nitridation method of bringing aluminum and nitrogen into contact with each other at a high temperature to cause a reaction between them.

[0011]

With respect to the particle size of the above-mentioned aluminum nitride powder, the powder preferably has an average particle diameter of 0.2 to 50 μm since when it is too small, the thermal conductivity of a sintered body is decreased owing to interface increase among particles and when it is too large, the formability of a preliminarily formed body deteriorates.

[0012]

When the acetalization degree of a butyral resin to be used as a binder in the present invention is too low, the water content in the polyvinyl butyral resin becomes high to result in deterioration of the surface of an

aluminum nitride sintered body owing to the corrosion caused by ammonia generated at the time of sintering and also decrease of the thermal conductivity, and when it is too high, the quantity of hydroxyl groups is decreased to result in deterioration of adhesion property and difficulty of formation of the preliminarily formed body before sintering; therefore, it is limited to be 80 to 95% by mole.

[0013]

An example of a preparation method of the above-mentioned polyvinyl butyral resin includes a method of synthesizing using 30 parts by weight or more of dimethyl sulfoxide (DMSO) in a solvent or synthesizing using a resin acetalized in 50% by mole or more in a non-polar solvent, or the like.

[0014]

As a polyvinyl alcohol to be used for the synthesis of the above-mentioned polyvinyl butyral resin, those with an average polymerization degree of 100 to 3000 are preferable and the saponification degree of it is preferably 95% by mole or more to increase the acetalization degree of the polyvinyl butyral resin.

[0015]

The addition amount of the above-mentioned polyvinyl butyral resin is limited to be 0.01 to 12 parts by weight relative to 100 parts by weight of an aluminum nitride powder since it becomes difficult to obtain a preliminarily formed body when it is too small, and shrinkage of the preliminarily formed body becomes significant at the time of sintering to result in occurrence of cracking and warping in the aluminum nitride

sintered body when it is too high.

[0016]

In the present invention, a sintering aid may be added to a mixture of the above-mentioned aluminum nitride powder and polyvinyl butyral resin.

[0017]

Examples of a component of the above-mentioned sintering aid include compounds of Group IIa, IIIa and Va such as magnesium oxide, calcium oxide, aluminum oxide and yttrium oxide, and the like.

[0018]

The addition amount of the above-mentioned sintering aid is preferably 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight since when it is too high, the agent remains in form of impurities such as Y-Al-O or the like in crystal grain boundaries to result in decrease of thermal conductivity of the aluminum nitride sintered body.

[0019]

The above-mentioned preliminarily formed body can be obtained by, for example, adding a sintering aid to an aluminum nitride powder and further a polyvinyl butyral resin with a high acetalization degree and forming an obtained mixture.

[0020]

A forming method is not particularly limited and may include, for example, a doctor blade method, a press method, a casting formation method, an injection molding method, an extrusion molding method and the like and, in order to obtain a green sheet as the preliminarily formed body,

the doctor blade method for forming is preferable.

[0021]

In order to obtain a green sheet by the above-mentioned doctor blade method, for example, a method can be employed which is carried out by adding 0.1 to 0.5 parts by weight, preferably 0.15 to 0.3 parts by weight, of a polyvinyl butyral resin in a paste or powder state or dispersed or dissolved in an organic solvent and a sintering aid relative to 100 parts by weight of an aluminum nitride powder, sufficiently mixing and dispersing them to obtain a slurry-like mixture and then defoaming the slurry-like mixture in vacuum and applying the resulting slurry-like mixture to a carrier film by a doctor blade and drying at 150°C.

[0022]

Examples of the above-mentioned solvent include trichloroethylene, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-butanol, toluene, xylene, methyl isobutyl ketone, methyl ethyl ketone and the like.

[0023]

Examples of the above-mentioned carrier film generally include a resin film of polyethylene terephthalate, polyamide and the like.

[0024]

At the time of mixing the above-mentioned aluminum nitride powder, polyvinyl butyral resin and sintering aid, based on the necessity, plasticizers and additives (a pulverization assisting agent, a dispersant and the like) may be added.

[0025]

Next, after being preliminarily heated at 500 to 1000°C for 30

minutes to 3 hours in non-oxygen atmosphere of nitrogen or a mixture of nitrogen and hydrogen for degreasing, the above-mentioned preliminarily formed body is sintered at 1500 to 2000°C for 30 minutes to 3 hours in non-oxygen atmosphere to obtain a sintered body. The above-mentioned degreasing may be carried out simultaneously in the sintering step.

[0026]

In order to obtain a circuit substrate from the above-mentioned green sheet, a method is employed which comprises printing a metallized paste containing a metal component such as tungsten, molybdenum and the like in a monolayer or multilayer structure by screen printing or the like after the green sheet is dried, and then sintering the resulting body to obtain a sintered body.

[0027]

[Examples]

Hereinafter, examples of the present invention will be described.

[Measurement of butyralization degree of polyvinyl butyral resin]

The butyralization degrees of the polyvinyl butyral resins obtained in the following examples were measured by the following titration method. According to a testing method described in a paragraph, "vinyl butyral" of composition analysis in polyvinyl butyral testing method (JIS K6728), the butyralization degrees were measured by hydrochloric acid-hydroxylamine method.

[0028]

(Example 1)

(1) Preparation of polyvinyl butyral resin

198 g of polyvinyl alcohol with a polymerization degree of 1700 and a saponification degree of 99.2% by mole was added to and dissolved in pure water 2900 g by heating. The reaction system was adjusted to be at 9°C and 196 g of hydrochloric acid with a concentration of 35% by weight (1.99% by weight in total system) and 152 g of butylaldehyde (97.2% by mole to polyvinyl alcohol) were added to precipitate polyvinyl butyral. After that, the reaction system was kept at 50°C for 3 hours to complete the reaction. After unreacted aldehyde was washed out by washing with excess water, hydrochloric acid catalyst was neutralized and formed salts were removed, a white powder of polyvinyl butyral resin was obtained by drying. The butyralization degree of the polyvinyl butyral resin was 74.8% by mole.

[0029]

Next, 60 g of the above-mentioned polyvinyl butyral resin (3% by weight in the total system) was dissolved in a solvent including 1768 g of xylene at 25°C. After that, 115 g of a hydrochloric acid solution with a concentration of 35% by weight (1.97% by weight in the total system) and 94.8 g of n-butylaldehyde (200% by mole to polyvinyl alcohol) were added as follows. At first, n-butylaldehyde was collectively added to the solution and sufficiently mixed by mixing for about 5 minutes and then hydrochloric acid was added dropwise through a funnel in about 15 minutes. After 30 minutes from the mixing, the entire system of the resulting mixture was heated at 0.5 to 0.6°C/minute rate to 60°C for 60 minutes. After that, the reaction system was kept at 60°C for 3 hours to complete the reaction.

[0030]

On completion of the reaction, a considerably excess amount of a

water/methanol (mixing ratio, 1 : 1) mixed solution containing 6% of sodium bicarbonate in a concentration (the weight ratio to the solid matter of the resin) was added to separate the catalyst and neutralize the reaction system. After that, the resulting mixed solution was poured to a considerably excess amount of methanol to re-precipitate the resin and further washing with hot water was repeated to remove the salt. Finally, after removal of the residual xylene by evaporation and drying, a white powder of polyvinyl butyral resin with a butyralization degree of 89.7% by mole was obtained.

[0031]

(2) Preparation of green sheet and sintered body

After 100 parts by weight of an aluminum nitride powder with an average particle size of 1 μm (manufactured by Tokuyama Soda Co., Ltd.), 3 parts by weight of Y_2O_3 and 0.5 parts by weight ethylene glycol as a pulverization assisting agent were added and mixed, 8 parts by weight of the above-mentioned butyral resin, 5 parts by weight of dioctyl phthalate as a plasticizer, 50 parts by weight of xylene as an organic solvent, and 0.8 parts by weight of sorbitan trioleate as a dispersant were added and mixed for 20 hours to obtain a slurry-like mixture. The slurry-like mixture was sieved by a sieve with 150 meshes and defoamed in vacuum of -70 mmHg for 10 minutes and applied in a thickness of 500 μm to a polyester film and dried by hot air blow to obtain a green sheet. The green sheet was punched into $30 \times 30\text{ mm}$ size by a die and heated to 1800°C at 600°C/h heating rate in nitrogen atmosphere and sintered at 1800°C for 4 hours and then cooled to obtain an aluminum nitride sintered body.

[0032]

(3) Property evaluation of aluminum nitride sintered body

With respect to the above-mentioned aluminum nitride sintered body, the thermal conductivity were measured according to JIS R 2616, the thermal expansion coefficient and dielectric constant were measured according to JIS K 6911, and the bending strength was measured according to JIS R1601, respectively, and the results were shown in Table 1. Further, the average particle diameter of the crystal grains in the sintered body was measured by using an electronic microscopic photograph and shown in Table 1.

[0033]

(Example 2)

An aluminum nitride sintered body was produced in the similar manner to Example 1, except that 1 part by weight of polyvinyl butyral resin prepared in Example 1 was added and property evaluation similar to that in Example 1 was carried out and the results were shown in Table 1.

[0034]

(Example 3)

An aluminum nitride sintered body was produced in the similar manner to Example 1, except that 11 parts by weight of polyvinyl butyral resin prepared in Example 1 was added and property evaluation similar to that in Example 1 was carried out and the results were shown in Table 1.

[0035]

(Comparative Example 1)

An aluminum nitride sintered body was produced in the similar manner to Example 1, except that polyvinyl butyral resin with acetalization

degree of 65% by mole was added and property evaluation similar to that in Example 1 was carried out and the results were shown in Table 1.

[0036]

(Comparative Example 2)

An aluminum nitride sintered body was produced in the similar manner to Example 1, except that 0.001 parts by weight of polyvinyl butyral resin prepared in Example 1 was added and property evaluation similar to that in Example 1 was carried out and the results were shown in Table 1.

[0037]

(Comparative Example 3)

An aluminum nitride sintered body was produced in the similar manner to Example 1, except that 30 parts by weight of polyvinyl butyral resin prepared in Example 1 was added and property evaluation similar to that in Example 1 was carried out and the results were shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

| | Examples | | | Comparative Examples | | |
|---|----------|-----|-----|----------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Thermal conductivity (W/mK) | 250 | 248 | 240 | 120 | 180 | 140 |
| Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 4.5 | 4.5 | 4.2 | 6.9 | 5.2 | 5.0 |
| Dielectric constant | 9.1 | 9.0 | 8.9 | 9.9 | 9.2 | 9.2 |
| Average particle diameter of crystal grains (μm) | 2-5 | 2-5 | 2-6 | 14-19 | 1-10 | 2-25 |
| Bending strength (kg/mm^2) | 42 | 43 | 40 | 33 | 10 | 6 |

[0039]

[Effect of the Invention]

A production method of an aluminum nitride sintered body according to the present invention is as described above and provides an aluminum nitride sintered body excellent in surface smoothness and thermal conductivity by using polyvinyl butyral resin with acetalization degree of 80 to 95% by mole as a binder resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-219848

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 9 日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| C04B 35/58 | 104 | Q | | |
| 35/00 | 108 | 8924-4G | | |
| C08F 16/38 | | 6904-4J | | |
| // C08L 29/14 | LHA | 6904-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-8208

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 1 月 21 日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 南野 裕子

大阪府大阪市城東区中央 3-10-20-718

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アセタール化度を 80～95 モル%とし分子内の水酸基を減少させて、バインダー樹脂として使用するブチラール樹脂中の含水率を低下させることにより、アンモニアを発生させることなく、表面平滑性ならびに熱伝導性の優れた窒化アルミニウム焼結体を製造する方法。

【構成】 窒化アルミニウム粉体 100 重量部及びアセタール化度 80～95 モル%のブチラール樹脂 0.01～1.2 重量部を含有する混合物からなる予備成形体を成形した後、該予備成形体を非酸素雰囲気下で 1500～2000℃で焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化アルミニウム粉体100重量部及びアセタール化度80～95モル%のポリビニルブチラール樹脂0.01～12重量部を含有する混合物からなる予備成形体を成形した後、該予備成形体を非酸素雰囲気下で1500～2000℃で焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱伝導性に優れた窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、アルミナ基板は電子基板材料として使用されてきたが、基板の発熱等の問題から熱伝導率の高い基板材料が要望されている。このような要望に応える材料として、近年、窒化アルミニウムを主成分とするセラミックス焼結体が注目されている。この焼結体は、従来のアルミナ焼結体に比べ、熱伝導率が5～10倍程度と高く特に放熱性に優れることから、各種の電子・電気材料として用いられている。

【0003】上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法としては、通常、粉体原料である窒化アルミニウムに、ポリビニルブチラール樹脂に代表されるような有機系のバインダー及び焼結助剤を添加し、所定の形状に成形した成形体を脱脂処理した後、常圧付近で窒素あるいはアルゴンガス中の非酸素雰囲気下で焼結する方法が挙げられる。

【0004】上記有機系のバインダーとしては種々の材料が使用されており、例えば、アクリル系樹脂（特開昭62-17638号公報記載）、酢酸ビニル共重合体（特開昭60-54967号公報記載）、ポリビニルブチラール樹脂（特開昭63-112470号公報及び特開平2-289460号公報記載）、ポリアミド、ポリエステル、メチルセルロース等が例示されるが、窒化アルミニウムの粉体への分散性、成形時の柔軟性からポリビニルブチラール樹脂が一般的である。

【0005】しかしながら、通常、バインダーとして使用されるポリビニルブチラール樹脂は、アセタール化度が63～75モル%であり、残存水分量が多いため吸湿性が高く、水分を3～4重量%含んでいる。

【0006】上記ポリビニルブチラール樹脂を使用することにより、窒化アルミニウムの焼結前の成形体に水分が含まれるので、焼結中に窒化アルミニウムと水の反応が起こってアンモニアを発生し、焼結体の熱伝導率を低下させたり、腐食や異臭等を発生させるという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】本発明の目的は、このような従来技術に鑑み、アセタール化度を80～95モル%とし分子内の水

酸基を減少させて、バインダー樹脂として使用するポリビニルブチラール樹脂中の含水率を低下させることにより、焼結中にアンモニアを発生させることなく、表面平滑性ならびに熱伝導性の優れた窒化アルミニウム焼結体を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム粉体とポリビニルブチラール樹脂からなる予備成形体を成形した後、非酸素雰囲気下で焼結することを特徴とする。

【0010】上記窒化アルミニウム粉体は、例えば、アルミナとカーボンの混合物粉体を窒素雰囲気下で加熱するアルミナ還元法、又はアルミニウムと窒素を高温で接触させて反応させる直接窒化法によって工業的に製造されるものである。

【0011】上記窒化アルミニウム粉体の粒径は、小さくなると粒子間の界面増加により焼結体の熱伝導性が低下し、大きくなると予備成形体の成形性が悪くなるので、平均粒径として0.2～50μmが好ましい。

【0012】本発明でバインダーとして使用されるブチラール樹脂のアセタール化度は、小さくなるとポリビニルブチラール樹脂の含水率が高くなって、焼結時に発生するアンモニアによる腐食のため窒化アルミニウム焼結体の表面が悪くなり、さらに熱伝導性も低下し、大きくなると水酸基の量が少なくなって接着性が低下し焼結前の予備成形体の成形が困難となるので、80～95モル%に限定される。

【0013】上記ポリビニルブチラール樹脂の調製方法としては、溶媒に30重量部以上のジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて合成するか、50モル%以上のアセタール化された樹脂を非極性溶媒中で合成する方法が挙げられる。

【0014】また、上記ポリビニルブチラール樹脂の合成に使用されるポリビニルアルコールとしては、平均重合度が100～3000が好ましく、ケン化度はポリビニルブチラール樹脂のアセタール化度を高くするために、95モル%以上が好ましい。

【0015】上記ポリビニルブチラール樹脂の添加量は、少なくなると予備成形体の成形が困難となり、多くなると予備成形体焼結時の収縮が大きくなって窒化アルミニウム焼結体に割れ、反りが生じるので、窒化アルミニウム粉体100重量部に対して、0.01～12重量部に限定される。

【0016】本発明において、上記窒化アルミニウム粉体とポリビニルブチラール樹脂の混合物に、焼結助剤が添加されてもよい。

【0017】上記焼結助剤の成分としては、IIa、IIIa、Va族元素の化合物、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム等が挙げられる。

20

30

40

50

【0018】上記焼結助剤の添加量は、多くなると結晶粒界にY-AI-O等の不純物として残存し、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導性が低下するので、窒化アルミニウム粉体100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましい。

【0019】上記予備成形体は、例えば、窒化アルミニウム粉体に焼結助剤を添加し、さらにアセタール化度の高いポリビニルブチラール樹脂を添加した混合物を成形することにより得られる。

【0020】成形方法としては、特に制限されないが、例えば、ドクターブレード法、プレス法、鋳込み成形法、射出成形法、押出成形法等が挙げられるが、予備成形体としてグリーンシートを得る場合は、ドクターブレード法によって成形する方法が好ましい。

【0021】上記ドクターブレード法によりグリーンシートを得るには、例えば、窒化アルミニウム粉体100重量部に対して、ペースト状、粉状又は水もしくは有機溶剤に分散もしくは溶解したポリビニルブチラール樹脂を固形分換算で0.1~0.5重量部、好ましくは0.15~0.3重量部及び焼結助剤を添加して十分混合、分散してスラリー状とした後、このスラリー状物を減圧、脱泡し、ドクターブレードによりキャリアフィルム上に塗布し、150℃で乾燥する方法が挙げられる。

【0022】上記有機溶剤としては、トリクロルエチレン、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブタノール、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0023】上記キャリアフィルムとしては、通常、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等の樹脂フィルムが挙げられる。

【0024】上記窒化アルミニウム粉体、ポリビニルブチラール樹脂及び焼結助剤の混合時に、必要に応じて、可塑剤及び添加剤（粉砕助剤、分散剤等）を添加してもよい。

【0025】次いで、上記予備成形体を窒素単体、又は窒素と水素の混合物による非酸素雰囲気下、500~1000℃で30分~3時間予備加熱して脱脂を行った後、非酸素雰囲気下、1500~2000℃で30分~3時間焼結して焼結体を得る。上記の脱脂は、焼結工程中に同時に行ってもよい。

【0026】上記グリーンシートから回路基板を得るには、グリーンシートを乾燥後、タングステンやモリブデン等の金属成分を含有するメタライズドペーストを、スクリーン印刷等により単層あるいは多層構造に印刷した後焼結し、焼結体とする方法が挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度測定】下記の実施例で得られたポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度は、以下の滴定法によって測定した。ポリビ

ニルブチラール試験方法（JIS K6728）における組成分析の項「ビニルブチラール」の試験方法に準拠して、塩酸ヒドロキシルアミン法によって、ブチラール化度の測定を行った。

【0028】（実施例1）

（1）ポリビニルブチラール樹脂の調製

純水2900gに、重合度1700、ケン化度99.2モル%のポリビニルアルコール198gを加えて加温溶解した。反応系を9℃に温度調節し、35重量%塩酸196g（全系対比1.99重量%）とブチルアルデヒド152g（ポリビニルアルコール対比97.2モル%）を加えて、ポリビニルブチラールを析出させた。その後、反応系を温度50℃で3時間保持し、反応を完了させた。過剰の水での洗浄により、未反応アルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、塩を除去した後、乾燥を経てポリビニルブチラール樹脂の白色粉末を得た。このポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度は74.8モル%であった。

【0029】次いで、上記ポリビニルブチラール樹脂60g（全系対比3重量%）を、1768gのキシレンからなる溶剤に25℃で溶解させた。その後、35重量%塩酸溶液115g（全系対比1.97重量%）、n-ブチルアルデヒド94.8g（ポリビニルアルコール対比200モル%）を、次のように添加した。まず、n-ブチルアルデヒドを溶液に一括投入した後、約5分間の操作により十分に混合し、次いで塩酸を約15分間かけて滴下ロートにより添加し混合した。これらを混合してから約30分後、全系を0.5~0.6℃/分の速度で60℃まで約60分間で昇温した。その後、この反応系を60℃で3時間恒温保持し、反応を完了させた。

【0030】反応終了後、重曹6%（樹脂固形分に対する重量比）を溶解させた大過剰の水/メタノール（混合比1:1）混合液を添加し、触媒を分離させると共に、中和を行った。その後、この混合液を大過剰のメタノール中に注下し、樹脂を再沈させ、さらに塩を取り除くために熱水洗浄を繰り返した。最後に、残留したキシレンを揮発させ、乾燥を経て、ブチラール化度89.7モル%のポリビニルブチラール樹脂の白色粉末を得た。

【0031】（2）グリーンシートと焼結体の作製
平均粒径1μmの窒化アルミニウム粉体（徳山曹達社製）100重量部に、焼結助剤としてY₂O₃ 3重量部、粉砕助剤としてエチレングリコール0.5重量部を添加、混合した後、上記ブチラール樹脂8重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート5重量部、有機溶剤としてキシレン50重量部及び分散剤としてソルビタントリオレート0.8重量部を加えて20時間混合してスラリー状物を得た。このスラリー状物を150メッシュの篩を通した後、-70mmHgで10分間減圧、脱泡し、ドクターブレードにより、ポリエステルフィルム上に厚さ500μmとなるように塗工し、熱風乾燥によりグリ

ーンシート成形体を得た。このグリーンシートを金型により30×30mmの寸法に打ち抜き、窒素雰囲気下、昇温スピード600℃/時間で1800℃まで昇温し、1800℃で4時間焼結した後、常温まで冷却し、窒化アルミニウム焼結体を得た。

【0032】

(3) 窒化アルミニウム焼結体の性能評価

上記窒化アルミニウム焼結体につき、熱伝導率をJIS

R2616に、熱膨張係数及び誘電率をJIS K6911に、曲げ強度をJIS R1601に、それぞれ10準拠して測定し、その結果を表1に示した。また、焼結体中の結晶粒の平均粒径を電子顕微鏡写真により測定し、表1に示した。

【0033】(実施例2) 実施例1で調製したポリビニルブチラール樹脂1重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化アルミニウム焼結体を作製した後、実施例1と同様な性能評価を行いその結果を表1に示した。

【0034】(実施例3) 実施例1で調製したポリビニルブチラール樹脂11重量部を添加したこと以外は、実

施例1と同様にして、窒化アルミニウム焼結体を作製した後、実施例1と同様な性能評価を行いその結果を表1に示した。

【0035】(比較例1) アセタール化度65モル%のポリビニルブチラール樹脂を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化アルミニウム焼結体を作製した後、実施例1と同様な性能評価を行いその結果を表1に示した。

【0036】(比較例2) 実施例1で調製したポリビニルブチラール樹脂0.001重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化アルミニウム焼結体を作製した後、実施例1と同様な性能評価を行いその結果を表1に示した。

【0037】(比較例3) 実施例1で調製したポリビニルブチラール樹脂30重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化アルミニウム焼結体を作製した後、実施例1と同様な性能評価を行いその結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|------------------------------|-------|-----|-----|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 熱伝導率 (W/mk) | 250 | 248 | 240 | 120 | 180 | 140 |
| 熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C) | 4.5 | 4.5 | 4.2 | 6.9 | 5.2 | 5.0 |
| 誘 電 率 | 9.1 | 9.0 | 8.9 | 9.9 | 9.2 | 9.2 |
| 結晶粒の平均粒径 (μm) | 2~5 | 2~5 | 2~6 | 14~19 | 1~10 | 2~25 |
| 曲げ強度 (kg/mm ²) | 42 | 43 | 40 | 33 | 10 | 6 |

【0039】

【発明の効果】 本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、上述した通りであり、バインダー樹脂として、

アセタール化度80~95モル%のポリビニルブチラール樹脂を使用することにより、熱伝導性及び表面平滑性に優れた窒化アルミニウム焼結体を提供する。